

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-63311

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
4/02
4/64

識別記号

庁内整理番号

1 0 6

7823-4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982) 4月16日
発明の数 4
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ オレフィンの重合用の成分及び触媒

⑯ 特 願 昭56-126026

⑰ 出 願 昭56(1981) 8月13日

優先権主張 ⑱ 1980年 8月13日 ⑲ イタリア
(I T) ⑳ 24141 A / 80

㉑ 発 明 者 サンドロ・パロディ
イタリア国ノヴァラ・オレッツ
ヨ・ヴィアディネグリ 4

㉒ 発 明 者 ロベルト・ノッチ
イタリア国ノヴァラ・コルソ X
X III マルツォ 170

㉓ 発 明 者 ウムベルト・ジャンニーニ

イタリア国ミラノ・ヴィアシス
モンディ 53

㉔ 発 明 者 ビエール・カミロ・バルベ
イタリア国フェラーラ・ヴィア
バヴォーネ 3

㉕ 発 明 者 ウムベルト・スカタ
イタリア国フェラーラ・ヴィア
シーバティステイ 31

㉖ 出 願 人 モンテジソン・ソチエタ・ベル
・アチオニ
イタリア国ミラノ・フオロボナ
バルテ 31

㉗ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1 [発明の名称]

オレフィンの重合用の成分及び触媒

2 [特許請求の範囲]

1 必須担体としての活性形の Mg ハロゲン化
合物、並びに Mg ハロゲン化合物上に担持されて
いる Ti - ハライド又は Ti - ハロアルコレート
及び下記の群の化合物から選択された電子供与体
化合物:

1.1 オルト位に C O O H 基を有する芳香
族ジカルボン酸のモノ及びジエステルであつ
て、その C O O R 基のヒドロカルビル基 R が
3 個炭素の炭素原子を含み且つ炭素の少なく
とも 1 個は炭素原子 2 個を含むモノ及びジエ
ステル。

1.2 式 R C O O R' (ここで、ヒドロカル
ビル基 R は炭素数が 3 ~ 20 の飽和もしくは

不飽和の分枝鎖状の基又は炭素数が 7 ~ 20
のアリールアルキル基であるか、或は R はエ
ステル系カルボニル基に直接もしくはメチレ
ン基を介している炭素数が 3 ~ 20 のアリ
ール基であり、そして、R' は炭素数が 3 より
少ないヒドロカルビル基である) の飽和及び
不飽和カルボン酸のエステル。

からなり、アルファ-オレフィンの重合用触媒を
形成するために Al - アルキル化合物及び 1 個以
上の Si - O R, Si - O C O R 又は Si - N R,
鎖状 (R はヒドロカルビル基である) を含有して
いるケイ素化合物と組み合わせで使用される固体
成分。

2 該 Mg ハロゲン化合物が Mg ジハライドで
ある特許請求の範囲第 1 項記載の固体成分。

3 該 Mg ハロゲン化合物が Mg ジクロライド
又は Mg ジブロマイドであり、該 Ti - ハライドが

Ti はチトラハライドであり、そして電子供与体化合物がジエチルフタレート、メチル-及びエチル-ビバレート、メチル-及びエチル-メタクリレートである。特許請求の範囲第1項記載の固体成分。

4. 下記成分:

- a) Al -アルキル化合物、
- b) 1個以上の $Si-O-R$ 、 $Si-OCOR$ 又は $Si-NR_2$ 結合(ここで R はヒドロカルビル基である)を含有しているケイ素化合物、
- c) 特許請求の範囲第1項~第3項に記載されている如き固体成分、

の反応生成物からなる、アルファ-オレフィンの重合用触媒。

5. 該 Al -アルキル化合物が、 Al -トリアルキル或は液体もしくは固体素原子を介して、又は SiO_2 、もしくは SiO 、基を介して互に結合してい

るオレフィンとエチレンの混合物の重合方法。

9. 特許請求の範囲第8項記載の方法で得られたアルファ-オレフィンの重合体。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は、 $CH_2=CH-R$ オレフィン(ここで R は炭素数が1~4のアルキル基又はアリール基である)及び該オレフィンとエチレンの混合物の重合用触媒の形成に有用な新規な固体成分、並びに該成分から形成された触媒、更には重合方法に関するものである。

今までに知られているプレビレン及びそれより高級なオレフィンの重合用の担持されている高活性のそして高選択性立体特異性の触媒は、電子供与体化合物(外部電子供与体)で部分的に錯体化されている Al -アルキル化合物を、活性形の Mg -ハライド上に担持されている Ti 化合物及び電子供与体化合物(内部電子供与体)からなる固体

る2個以上の Al 原子を含有している Al -アルキル化合物である特許請求の範囲第4項記載の触媒。

6. 成分b)のケイ素化合物がフエニルトリアルコキシシラン又はジフエニルジアルコキシシラン又はアルキルジ-もしくはトリ-アルコキシシランである。特許請求の範囲第4項もしくは第5項記載の触媒。

7. 成分c)が特許請求の範囲第2項もしくは第3項記載の固体成分である。特許請求の範囲第6項記載の触媒。

8. 重合方法を液相で不活性炭化水素溶液の存在下もしくは不存在下で又は気相で、特許請求の範囲第4項~第7項のいずれかに記載の触媒の存在下で、実施することを特徴とする、アルファ-オレフィン $CH_2=CH-R$ (ここで R は炭素数が1~4のアルキル基又はアリール基である)及び

成分と反応させることにより得られる。

そのような触媒の例は英国特許1559,194及びベルギー特許868,682中に記載されている。

$Si-O-C$ 結合を含有しているケイ素化合物からなる外部電子供与体も記されている[特開昭54-94590号及び特開昭55-36203号]。種々のそして多数の内部電子供与体の中には、メタクリル酸メチル及びビバリン酸エチルの如き化合物も挙げられている。しかしながら、

$Si-O-C$ 結合を含有しているケイ素化合物を外部電子供与体として使用する全ての先行技術の触媒においては、主として安息香酸のエステル及びそれらの誘導体が内部電子供与体として使用される。

活性及び立体特異性という語で表わされている上記の触媒の性能は、安息香酸エチル及び安息

香酸の同様なエステルを外部電子供与体として使用する触媒の性能と変わらない。今回、特別な構造を有するエステルを内部電子供与体として使用することにより、意外なことも、 $Si-O-C$ 結合を含有しているケイ素化合物を外部電子供与体としてなる先行技術の担持触媒の活性及び立体特異性を増大できることが発見された。

本発明の触媒は、下記の成分の反応生成物からなっている：

- a) Al -アルキル化合物、たとえば Al -トリアルキル或は酸素もしくは酸素原子を介して又は SiO_2 、もしくは SiO_2 基を介して互に結合している2個以上の Al 原子を含有している Al -アルキル化合物、
- b) 1個以上の $Si-O-R$ 、 $Si-O-COOR$ 又は $Si-NR_2$ 結合（ここで R はヒドロカルビル基である）を含有しているケイ素化合物、

ン基を介して結合している炭素数が3～20のアリール基であり、そして、 R' は炭素数が3より少ないヒドロカルビル基である1個の飽和及び不飽和カルボン酸のエステル。

好適な代表的電子供与体化合物は下記のものである：ジエチルフタレート、メチルエチルフタレート、ジエチル-2,3-ナフタレンジカルボキシレート、メチル-及びエチル-ビバレート、メチル-及びエチル-メタクリレート、ポリカルボン酸のエステルはエステル基の他にエステル化されていない $COOH$ も含有することもできる。成分c)の製造においては、エステルを活性形の Mg ハロゲン化合物たとえば活性 Mg ジハライドもしくは予備形成された該ジハライドの先駆体と接触させて製造することができる。更に、例えばアルコールとアリールハライドの間のエステル化により、又はポリカルボン酸の脱水物もしくは

c) 必須担体としての活性形の Mg ハロゲン化合物好ましくは Mg ジハライド、並びに Mg ハロゲン化合物上に担持されている Ti -ハライド又は Ti -ハロアルコレート及び下記の群の化合物から選択された電子供与体化合物：

- 1) オルト位に $COOH$ 基を有する芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステルであつて、その $COOR$ 基のヒドロカルビル基 R が3個未満の炭素原子を含有し且つ酸基の少なくとも1個は炭素原子2個を含有するモノ及びジエステル、
- 2) 式 $RCOOR'$ （ここで、ヒドロカルビル基 R は取、炭素数が3～20の飽和もしくは不飽和の分枝鎖状の基又は炭素数が7～20のアリールアルキル基であるか、或は R はエステル系カルボニル基に直接もしくはメチレ

半エステルとアルコールの間のエステル化により、又はエステル交換による如き公知の反応によりエステルをその場で製造することができる。エステルは他の公知の内部電子供与体と併用することもできる、成分c)の必須担体を形成する活性形の Mg ハロゲン化合物たとえば活性な無水 Mg ジハライドは、成分c)のX線粉末スペクトル中で 2θ の表面積を有するジハライドの粉末スペクトル中に現れる最も強い回折線の少なくとも30%の広がりを示す Mg ジハライドであるか、又は該強度ピークが最強度の面間距離に関してシフトしているヘロにより置き換わつていようなX線粉末スペクトルを示す Mg ジハライドであるか、及び/又は $3\theta/2$ より大きい表面積を有する Mg ジハライドである。

Mg ジハライドの表面積の測定は、成分c)を拂焼 $TiCl_4$ で2時間処理した後に行なわれる。

測定値を Mg ジハライドの表面積とする。 Mg ジハライドの非常に活性な形は、 $1\text{ m}^2/g$ の表面積を有する対応するジハライドのスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がってハロを形成するようなX線粉末スペクトルを示すものであるか、又は最も強い線が面間距離に関してシフトしたハロにより置き換わっているようなものである。一般に、上記の形の表面積は $30 \sim 40\text{ m}^2/g$ より大きく、そして特に $100 \sim 300\text{ m}^2/g$ である。

活性形は、上記の形から、不活性炭化水素溶媒中での成分(c)の熱処理によつても誘導でき、それはX線スペクトル中でハロの代りに鋭い回折線を示すものである。

これらの形の鋭い最強線は、いずれの場合にも、 $1\text{ m}^2/g$ の表面積を有する Mg ジハライドの対応する線に関して少なくとも 30% の広がりを示し

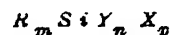
いても実施できる。化合物(b)を加えそして成分(c)自身と反応させることもできる。成分(b)を、

成分(c)上に担持されているハロゲン化 Ti 化合物(成分(c)として使用されている Al -アルキル化合物に關して)物に關して少なくとも1のモル比で、そして20

より少ない、好適には $0.05 \sim 0.3$ の間のモル比で反応させることができる。

成分(c)においては、 Mg ジハライド及びそれに担持されているハロゲン化 Ti 化合物の間のモル比は $1 \sim 500$ の間であり、そして Mg ジハライド上に担持されている該ハロゲン化 Ti 化合物及び電子供与体の間のモル比は $0.1 \sim 50$ の間である。

o)に示されているケイ素化合物には、一般式



[式中、 R は炭素数が $1 \sim 20$ のアルキル、アリケニル、アリール、アリールアルキル、シクロアルキル基であり、

ている。好適な Mg ジハライドは Mg ジクロライド及び Mg ジブロマイドである。ジハライドの含水量は一般に1重量%より少ない。

活性 Mg ジハライド上に担持されている Ti ハライド又は Ti ハロアルコレート及びエステルとは、担体上に化学的もしくは物理的に固着され、成分(a)を誘導している1, 2-ジクロロエタンで2時間処理することによつても成分(a)から抽出できないような上記の化合物を意味する。

成分(a)、(b)及び(c)は互いにいずれの順序でも反応させられるが、好適には成分(a)及び(b)を予備混合し、その後成分(c)と接触させる。

成分(c)を成分(a)及び/又は(b)と予備混合させることもできる。(a)及び(b)の予備混合は、管爐、室温乃至重合温度の間の温度において行うことができる。

(a)及び(b)の予備反応は比較的高い温度にお

Y は $-OR'$ 、 $-OCOR'$ 、 $-NR'$ であり、ここで R' は R とは同一であるか又は異なっておりそして R と同じ意味を有し、

X はハロゲンもしくは水素原子又は $-OCOR''$ 、 $-NR''$ 基であり、ここで R'' は R' と等しいか又は異なっており、そして R' と同じ意味を有し、

m 、 n 及び p はそれぞれ、 m は $0 \sim 3$ 、 n は $1 \sim 4$ そして p は $0 \sim 1$ の数であり、そして $m + n + p$ は4に等しい]

の化合物が包含される。

使用できる他のケイ素化合物は、2個以上のケイ素原子が、酸素又は窒素原子を介して、互いに結合されているような化合物である。

これらの化合物の例は、ヘキサエトキシジシロキサン、対称性ジブエニルテトラエトキシジシロキサン

Ti 化合物及び電子供与体化合物と反応させる。

他の方法はドイツ特許出願公開 2 9 2 4 0 2 9、米特許 4, 2 2 0 5 5 4 並びにイタリア特許出願 2 7 2 6 1 / 7 9 中に記されている。

他の方法に、 Mg ジハライド、ハロゲン化 Ti 化合物、電子供与体化合物を Mg ジハライドの活性化まで一緒に粉砕し、そして粉砕された生成物をハロゲン化炭化水素、例えば 1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、塩化メチレン、ヘキサクロロエタン、中に懸濁処理することからなっている。

処理は 40℃乃至ハロゲン化炭化水素の沸点の温度において、一般に 1-4 時間の範囲の時間にわたって行なうことができる。

他の方法によると、低い OH 含有量（好適には 1 重量%以下）を有する SiO_2 、又は Al_2O_3 、のような多孔性担体に、粉末状の Mg ジハライドた

とハロゲン化剤、例えば AlX_3 、もしくは AlR_mX_n 化合物（ X はハロゲンであり、 R はヒドロカルビルであり、 $m+n=3$ である）、

$SiCl_4$ 、又は $HSiCl_3$ 、の反応、

— グリニヤール試薬とシラノールもしくはポリシロキサン、 H_2O 又はアルコールとの反応及びその後のハロゲン化剤又は $TiCl_4$ との反応、

— Mg とアルコール及びハロゲン化水素酸との反応又は Mg とヒドロカルビルハライド及びアルコールとの反応

— MgO と Cl_2 、又は $AlCl_3$ との反応、

— $MgX_2 \cdot nH_2O$ (X = ハロゲン) とハロゲン化剤又は $TiCl_4$ との反応、

— Mg モノもしくはジアルコレート又は Mg カルボキシレートとハロゲン化剤との反応。
 Ti -ハライド又は Ti -ハロゲンアルコレ-

又は Mg ジハライドの電子供与体（たとえば、アルコール、エーテルなど）の溶液を含浸させ、次にこの担体を例えばドイツ特許出願公開 3 0 2 2 7 3 8 又はベルギー特許 8 6 8 6 8 2 中に記されている方法に従って、溶解されている電子供与体化合物を含有している過剰の $TiCl_4$ で処理する。

上記の全ての方法では、最終生成物は、上記の活性形で存在している Mg ジハライドを含有している。

活性形の Mg ジハライドを生成するため、又は Ti 含有 Mg ジハライド担持成分を生成するための他の公知の方法の例としては下記の如き反応があげられる。

— グリニヤール試薬又は MgR_2 化合物（ R はヒドロカルビル基である）又は該 MgR_2 化合物と Al -トリアルキルとの錯体、及びハ-

トには特に、 Ti -テトラハライド、 Ti -トリハライド及び Ti -トリハロゲンアルコレートが包含される。好適な化合物は、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、2, 6-ジメチルフエノキシトリクロロチタンである。

Ti -トリハライドは公知の方法により、例えば $TiCl_4$ を Al 、もしくは有機金属 Al 化合物を用いて又は水素を用いて還元することにより、得られる。

Ti -トリハライドの場合、触媒性能を改良する目的のためには、チタンの酸化（部分的であつてもよい）を、成分 (c) の製造中又は後に行なうことが簡便である。この目的用には、ハロゲン、ヨウ素ハライドを使用できる。

好適な触媒は、成分 (c) が $MgCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、及びマレイン酸、ピバリン酸及びフタル酸のエステルから得られ、そして成分 (b) がフェニル-

しくはエチル-トリエトキシシラン又はジフェニルジメトキシ-もしくはジフェニルジエトキシ-シランであるものである。

成分a)はA1-トリアルキル例えばA1-トリエチル又はA1-トリイソブチル、である。

成分c)は英国特許1,554,194、ベルギー特許864,682、ドイツ特許出願公開2924029、米国特許4,220,554、イタリア特許出願2,7261/79又はドイツ特許出願公開3,002,738中に記されている方法に従って製造できる。

成分c)の好適な製造方法は、 $MgCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、及びエステルを一緒に粉砕しそして粉砕された生成物をハロゲン化された炭化水素、例えば1,2-ジクロロエタン、で処理することも包含している。

本発明に従う触媒は、アルファ-オレフィンを

合体を得るためにも使用できる。

下記の実施例は単に説明目的のために示されているものであり、本発明の範囲を限定しようとするものではない。

実施例 1~2

固体触媒成分の調製:

ヨーロッパ特許出願公開公報第2,923,280号の実施例1に従って、以下のようにして固体触媒成分を調製した。

a.) 粉砕

86.8gの無水 $MgCl_2$ (1%より少ない水含有量)、表1に記述されたエステル及び13.9gのビニル-トリエトキシ-シラン(VTS) (エステル/VTSのモル比=1.75及び $MgCl_2$ /(エステル+VTS)のモル比=4.5に相当する)を1000ccの全容量を有しそして3485kgの密度が1.58g/ccのインツクス鋼(inox)

特開57-63311(7)

公知の方法により重合するため、すなわち重合を液相で不活性化炭化水素溶媒の存在下もしくは不存在下で、又は気相で、又は例えば液相重合段階と気相段階を組み合わせることにより実施する際に、使用できる。一般に、温度は40°~160°の間、好適には60°~90°の間、であり、大気圧以上の圧力において行なうことができる。

分子量調節剤として、水素又は他の公知の型の調節剤が使用できる。

これらの触媒は、プロピレン、ブテン-1、スチレン、4-メチルペンテンの重合において特に良好に使用できる。該触媒はまた、公知の方法に従って、プロピレン及びエチレンを重合させて低融における比較的良好的耐衝撃性を有する改質ポリプロピレン(いわゆるプロピレン及びエチレンのブロック共重合体)を製造するため、又はプロピレンと少割合のエチレンの結晶性ランダム共重

steele)球を含有しているスーパテクニック(SIEBTECHNIK)製のビプラトム(VIBRATUM)型の振動ミル中で共粉砕した。

粉砕は1gの全容量当り120gに等しい充填効率は適用させて、約70°でのミル内部温度においてそして60時間の粉砕時間にわたって行なわれた。

粉砕された生成物のミルへの充填、引き続いての粉砕及び粉砕された生成物のミルからの除去は、乾燥窒素或る気相下で行なわれる。

b.) $TiCl_4$ を用いる処理

25gの共粉砕された生成物を依然として窒素雰囲気下で500ccの反応器中に移し、その中でそれらを210ccの $TiCl_4$ と接触させた。

$TiCl_4$ を用いる処理は、100rpmで攪拌しながら80°で2時間にわたって行なわれ、

その後過剰の $TiCl_4$ 、及びその中に溶解された生成物を $80^\circ C$ でサイホンにより除去した。

この操作の次に $85^\circ C$ のエタンを1回の洗浄毎に $2000cc$ を用いて5回洗浄した。

このようにして製造された触媒成分は、 1 cm^2 の表面積を有する $MgCl_2$ のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がってハロを生成するようなX線粉末スペクトルを示した。

プロピレンの重合：

$60^\circ C$ に維持された酸素雰囲気による圧力下に保たれている、磁気攪拌器及び熱電対を備えている3ℓの全容積を有するステンレス鋼オートクレーブ中に、5ミリモルのトリエチルアルミニウム、フェニルトリエトキシシラン (PdS) 及び上記で調製した固体触媒成分を含有しているガス抜きされた無水 n -ヘプタン中の懸濁液 1000 ml を

触媒成分の表面積及びテトラリン中で $135^\circ C$ に於いて測定された固有粘度を表1に示す。

実施例 3

下記の如くして製造された固体触媒成分を用いて実施例1を繰返した。無水 $MgCl_2$ 、表1に挙げられているエステル、及びエステルに関して1:1のモル比の $TiCl_4$ を、1ℓの総容積を有しそして3ℓの直径が16mmのステンレス鋼球を含有しているN. V. テマ社、グラベンハーグ (オランダ) 製の $VIBRATUM$ 型の振動ミル中で粉砕した。粉砕は $100g$ / 全容積 (空) ℓ に等しい充填係数を用いて $25^\circ C$ のミルの内部温度において、72時間にわたって行なわれた。ミルの充填、粉砕、及びミルの排出は酸素雰囲気下で行なわれた。10gの共粉砕生成物を 100 ml の1, 2-ジクロロエタンと $80^\circ C$ に於いて2時間接触させた。この時間後に、1, 2-ジクロロ

エタン、その間にプロピレンも供給した。オートクレーブを閉じ、その後水を 0.2 気圧までの圧力に加え、温度を $70^\circ C$ にあげ、そして同時にプロピレンを7気圧の全圧となるまで加えた。重合中、単量体を連続的に供給することにより圧力を一定に保つた。4時間後、重合体スラリーを急速に冷却しそしてガス抜きすることにより重合を停止させた。重合体を濾過により触媒から分離し、そして熱い懸濁液中で $70^\circ C$ に於いて乾燥した。次に濾液中に溶解されている量の重合体を単離し、重量測定し、そしてアイソタック指数 (I , I') の計算のために溶解している n -ヘプタン中に可溶性である重合体の重量と合計した。触媒成分の使用量並びに該成分中の Ti 含有量、トリエチルアルミニウムに関するフェニルトリエトキシシランのモル比、加えられた触媒成分に関する重合体の収率、アイソタック指数 (I , I')、固体

エタンを $80^\circ C$ に於いて濾過により除去し、そして残っている固体生成物を、濾液から塩素イオンが消えるまで、室温において n -ヘプタンで洗浄し、次にヘプタン懸濁液中に保つた。このようにして製造された触媒成分は、 1 cm^2 の表面積を有する $MgCl_2$ のスペクトル中に現われる最も強い回折線が相対的強度において減少しそして広がってハロを生成するようなX線粉末スペクトルを示した。エステル、固体触媒成分の特徴及び重合試験の結果を表1に示す。

実施例 4

実施例1を繰返したが、イタリア特許出願26,908A/78 (特開昭55-29591号) の実施例1と同様な方法で製造した球状粒子形の固体付加物 $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ を $TiCl_4$ -モノエチルフタレート付加物の $TiCl_4$ 懸濁液中、6の Hg / モノエチルフタレートモル比及び12の

$\text{TiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ モル比を用いて、ゆつくりと加えた。次に全体を 100°C に加熱し、この温度に2時間保ち、その後 100°C で戸退した。生成した固体生成物を 120°C で2時間にわたって 110°C の TiCl_4 で処理した。この時間後に、 TiCl_4 を戸退により除去し、固体を次に 90°C から室温に降下する温度において、塩素イオンが戸液から消えるまで、 n -ヘプタンで洗浄し、そして次にヘプタン溶液中に保った。このようにして製造された触媒成分は、実施例1の触媒成分のそれと同じX線スペクトルを示した。エステル、固体触媒成分の物徴及び重合試験の結果を表1に示す。

比較例 1及び2

実施例1において、ジエチルフタレートに代わり $1.9.3\beta$ のエチルベンゾエートを用いるほかは同様にして固体触媒成分を調製した。X線粉末

スペクトルは実施例1の触媒成分のそれと同様であつた。得られた固体触媒成分を用いて、実施例1と同様の方法でプロピレンの重合を行なつた。

実施例 3

実施例4において、モノエチルフタレートの代りにエチルベンゾエートを用いるほかは同様にして固体触媒成分を調製した。その触媒成分のX線スペクトルは実施例1～2のそれと同様であつた。得られた固体触媒成分を用いて実施例4と同様にしてプロピレンの重合を行なつた。固体生成物の物徴及び重合試験の結果を表1に示す。

表 1

実施例 番号	固・体・触・媒・成・分			重　合				
	エステル	MgCl_2 エステル	固体成分の Ti 含有率 重量%	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)$ PES	触媒 量	収 率 g 重合体 g 触媒成分	I. I.	固有粘度 dl / g
		モル/モル		モル/モル				
1	ジエチルフタレート	14	23	20	50	7.800	93.3	1.4
2	エチルメタクリレート	7	29	10	47	7.000	90.7	1.3
3	エチルベンゾイルアセテート	7	22	10	43	4.900	95.4	1.2
4	モノエチルフタレート	6	28	20	26	6.000	96.9	1.3
比較例 1	エチルベンゾエート	7	20	10	46	8.000	90.6	1.4
比較例 2	エチルベンゾエート	7	20	6	47	4.000	92.7	1.6
比較例 3	エチルベンゾエート		38	3	45	4.500	94	1.5

手 続 補 正 書

昭和56年10月23日

特許庁長官 島田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許第126026号

2. 発明の名称

オレフィンの重合用の成分及び触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 イタリア国ミラノ・フオロボナバルテ31

名 称 モンテジソン・ソチエタ・ペル・アチオニ
(氏名)

4. 代理人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏名(0076)弁理士 小 田 島 平 吉

住 所

氏 名

(自発)

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日 (発出日)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

加紙のとおり。

特許庁

手 続 補 正 書

昭和56年11月13日

特許庁長官 島田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許第126026号

2. 発明の名称

オレフィンの重合用の成分及び触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 イタリア国ミラノ・フオロボナバルテ31

名 称 モンテジソン・ソチエタ・ペル・アチオニ
(氏名)

4. 代理人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏名(0076)弁理士 小 田 島 平 吉

住 所

氏 名

(自発)

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日 (発出日)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

加紙のとおり

5.11.13

特開昭57-63311(10)

(1) 明細書第19頁末行に、「液状のMgジヘ
ライド」とある前に、「液状のMgヘログン化合
物」とあると加入する。

(2) 明細書第20頁5～6行に、「溶解されて
いる……含有している」とあるを、「電子供与体
の存在下に」と訂正する。

(3) 明細書第21頁3行に「エタン」とあるを、
「ヘキサン」と訂正する。

(1) 明細書第7頁下から2行～末行に、「ヒドロ
カルビル基である」とあるを、
「ヒドロカルビル基である。該基はヘログン、ア
ルコキシ、アリーロキシなどの置換基を有してい
てもよく、本発明に於てはヒドロカルビル基と統
称する。」
と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.